

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 12 月 31 日 (31.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/000956 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C09D 11/00, B41J 2/01, B41M 5/00 (74) 代理人: 河宮 治, 外(KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒540-0001 大阪府 大阪市中央区 城見 1 丁目 3 番 7 号 IMP ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/007840
- (22) 国際出願日: 2003 年 6 月 20 日 (20.06.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-179470 2002 年 6 月 20 日 (20.06.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立マクセル株式会社 (HITACHI MAXELL, LTD.) [JP/JP]; 〒567-8567 大阪府 茨木市 丑寅一丁目 1 番 8 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古谷 隆博 (FURUTANI, Takahiro) [JP/JP]; 〒565-0802 大阪府 吹田市 青葉丘南 1-33-305 Osaka (JP). 鷹尾 長幸 (TAKAO, Nagayuki) [JP/JP]; 〒617-0002 京都府 向日市 寺戸町西野 14-31 Kyoto (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PIGMENT INK COMPOSITION

(54) 発明の名称: 顔料インク組成物

(57) Abstract: A pigment ink composition comprising a pigment, a resin having an acid group and an organic solvent of 150°C or higher boiling solvent, wherein the organic solvent occupies 50 to 95 wt.% of the whole ink composition. This pigment ink composition is free from friction marks on coating film in a coating film sliding test in which a cation-treated recording medium is coated by means of bar coater #04 (manufactured by Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.) and dried and the resultant coating film is subjected to sliding with a cloth having a weight of 50 g placed thereon. In this pigment ink composition, the diameter of dispersed pigment particles is small. The pigment ink composition realizes excellent water resistance, enables printing on plain paper without cockling and exhibits such a high anti-friction performance that problems of friction marks on prints would not occur in the printing of cation-treated recording medium.

(57) 要約: 顔料、酸性基を有する樹脂および沸点 150°C 以上の有機溶剤を含有する顔料インク組成物であって、上記の有機溶剤がインク組成物全体の 50~95 重量% を占めるものであり、塗膜摺動試験として、カチオン処理を施した記録媒体に #04 パーコーター (東洋精機製) で塗布し乾燥した塗膜を 50 g の分銅をのせた布で摺動させたときに、上記塗膜の擦れがみられない顔料インク組成物。この顔料インク組成物は、顔料の分散粒径が小さく、かつ耐水性にすぐれ、また普通紙に対しコックリングなく印刷可能であり、さらに、カチオン処理を施した記録媒体に対して印刷したときの印刷物の擦れの問題を生じず、耐擦れ性にすぐれている。

WO 2004/000956 A1

## 明 細 書

## 顔料インク組成物

## 技術分野

- 5       本発明は、顔料、樹脂および有機溶剤を含有する顔料インク組成物、とくに、インクジェットプリンター用の顔料インク組成物に関する。

## 従来技術

- 10       インクジェット記録方式は、圧力、熱、電界などを駆動源として液状のインクをノズルから記録媒体に向けて吐出させ、印刷するものである。このようなインクジェット記録方式は、ランニングコストが低く、高画質の印刷を形成することができることより、近年、オフィス用のみならず家庭用としても急速に普及している。

- 15       インクジェット記録用のインクとしては、水溶性染料を水性媒体に溶解した水性染料インクが、着色力が大きい、ヘッドオリフィスでの目詰まりが少ないなどの理由により、使用されてきている。しかしながら、この水性染料インクは、耐水性、耐候性が十分でないという問題を抱えている。

- 20       近年、A-Oサイズにも対応できる大型のインクジェットプリンターが開発され、屋外用ポスターなどの印刷のために屋外用途での使用環境が増え、また、デジタルカメラの普及により、長期間保存する用途も増加している。このような背景のもと、耐水性、耐候性にすぐれた顔料インクの開発が盛んに行われている。

- 25       しかし、溶媒に水および水性溶剤を用いた水性顔料インクは、普通紙に印刷した場合、コックリング（乾燥後に波打ち）が起こるため、ポスター用などには適していない。また、溶剤に脂肪族炭化水素やアルコールを用いた油性顔料インク（例えば、特開2000-38533号公報、特開2001-220527号公報および特開2001-329193号公報）は、コックリングは少ないものの、カチオン処理を施した記録媒体（一般的には光沢紙など）に印刷した場合に、印刷物が擦れやすいという問題があり、たとえば、連続して印刷する場合、2枚目以降の印刷物がその前の印刷物に数秒間重なったり、印刷後の印刷物に手で触れたりしたときに、印刷物が容易に擦れるという問題を有している。

## 発明の開示

本発明の目的は、上記の事情に照らし、顔料の分散粒径が小さく、かつ耐水性にすぐれ、また普通紙に対しコックリングなく印刷可能であるとともに、カチオン処理を施した記録媒体に対して印刷したときの印刷物の擦れの問題のない、耐擦れ性にすぐれた顔料インク組成物、とくにインクジェットプリンター用の顔料インク組成物を提供することである。

本発明者らは、顔料インク組成物において、特定の樹脂を含むとともに、特定の有機溶剤を特定量含む構成とすることにより、顔料の分散粒径が小さく、かつ耐水性にすぐれ、また普通紙に対しコックリングなく印刷可能であるとともに、カチオン処理を施した記録媒体に印刷したときの印刷物の擦れの問題のない、すぐれた耐擦れ性が得られることがわかった。

本発明は、このような知見をもとにして、完成されたものである。

すなわち、本発明は、顔料、酸性基を有する樹脂および沸点150℃以上の有機溶剤を含有する顔料インク組成物であって、上記の有機溶剤がインク組成物全体の50～95重量%を占めることを特徴とする顔料インク組成物を提供する。

本発明のこのような顔料インク組成物によると、たとえば、塗膜摺動試験として、カチオン処理を施した記録媒体に#04バーコーター（東洋精機製）で塗布し乾燥した塗膜を50gの分銅をのせた布で摺動させたときに、上記塗膜の擦れがみられないという、すぐれた耐擦れ性を発揮する。

上記塗膜摺動試験は、具体的には、温度20～25℃、湿度40～60%の環境下、カチオン処理を施した記録媒体に、顔料インク組成物を#04バーコーター（東洋精機製）を用いて塗布し、10分間乾燥して塗膜を形成し、この塗膜を50gの分銅（接触面積3.1cm<sup>2</sup>）をのせた布で3秒間隔で10回摺動させたときに、塗膜に擦れがあるかどうかを評価するものである。

ここで、カチオン処理を施した記録媒体には、水性染料インクジェットプリンター用の光沢紙があり、その市販品としては、日立マクセル、エプソン、キャノン、コニカなどの各社の光沢紙が挙げられる。

また、この記録媒体にインク組成物を#04バーコーターで塗布する際には、その塗布厚さを5～10μmとするのがよく、また塗布後10分間乾燥したのち

の塗膜厚さを0.09~1.8  $\mu\text{m}$ とするのがよい。

さらに、この塗膜上に摺動させる布としては、アズワン社製ベンコットン、テクニクルー、キムワイプ、キムワイパー、ケムドライ、キムテック、キムテックス、キムタオルや、絹、木綿などの天然繊維、ポリエステルなどの化学繊維などの公知の各種の布を用いることができる。

本発明の顔料インク組成物は、上記の塗膜摺動試験に耐えられる、つまりこの試験で塗膜の擦れがみられない、すぐれた耐擦れ性を示すため、これをカチオン処理を施した記録媒体にインクジェットプリンターで印刷した場合に、印刷物の耐擦れ性を大幅に改善でき、たとえば、連続して印刷する場合に、2枚目以降の印刷物がその前の印刷物に数秒間重なったり、印刷後の印刷物に手で触れたりしても、従来のような印刷物が擦れるという問題を回避することができる。

発明を実施するための形態

本発明において、顔料には、無機顔料、有機顔料、染料などが用いられる。

無機顔料としては、カーボンブラック、酸化チタン、亜鉛華、酸化亜鉛、トリポン、酸化鉄、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、カオリナイト、モンモリロナイト、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、カドミウムレッド、べんがら、モリブデンレッド、クロムバーミリオン、モリブデートオレンジ、黄鉛、クロムイエロー、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、チタンイエロー、酸化クロム、ピリジアン、コバルトグリーン、チタンコバルトグリーン、コバルトクロムグリーン、群青、ウルトラマリンブルー、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー、マンガンバイオレット、コバルトバイオレット、マイカなどが挙げられる。

有機顔料としては、アゾ系、アゾメチン系、ポリアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アンスラキノ系、インジゴ系、チオインジゴ系、キノフタロン系、ベンツイミダゾロン系、イソインドリン系、イソインドリノン系顔料などが挙げられる。

染料としては、アゾ系、アントラキノ系、インジゴ系、フタロシアニン系、カルボニル系、キノンイミン系、メチン系、キノリン系、ニトロ系などが挙げられ、これらの中でも、分散染料がとくに好ましい。

これら顔料の量は、インク組成物全体に対して、好ましくは0.1～20重量%の範囲である。顔料の量がインク組成物全体の0.1重量%未満となると、インクとしての特性を十分に発現させにくくなり、20重量%を超えると、分散安定性や印刷物の耐擦れ性などに好結果が得られにくい。

- 5       本発明において、酸性基を有する樹脂には、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基などの酸性基を有する、アクリル系、ポリエステル系、ポリウレタン系、エポキシ系、アミノ系樹脂などの広範囲の樹脂が含まれ、単独でも2種以上を混合して用いてもよい。合成やグラフト化のしやすさ、極性基の導入のしやすさから、アクリル系樹脂が好ましい。また、本発明では、この酸性基を有する
- 10       樹脂を、顔料の分散剤として、または分散剤以外の添加樹脂として、用いるが、その際、一般的な分散剤や添加樹脂と併用してもよい。

- この酸性基を有する樹脂は、顔料の分散粒径や耐水性に加えて、カチオン処理を施した記録媒体に印刷したときの印刷物の耐擦れ性に好結果を与えるものである。水性染料インクジェットプリンター用の光沢紙では、アニオン性染料の定着性や耐水性を高めるため、インク受容層がカチオン性に設計され、たとえばカチ
- 15       オン性樹脂やカチオン性のアルミナフィラーなどが用いられている。酸性基を有しアニオン性である樹脂を使用すると、上記のカチオン性インク受容層に対する接着性が高められ、印刷物の耐擦れ性が向上する。

- 本発明において、このような酸性基を有する樹脂は、好ましくは10～300
- 20       mg KOH/g の範囲、より好ましくは15～200 mg KOH/g の範囲、最も好ましくは30～150 mg KOH/g の範囲の酸価を有する。酸価が10 mg KOH/g 未満では、前記の効果を十分に発現できず、また300 mg KOH/g を超えると、前記の効果が飽和するとともに、インク組成物の粘度が高くなる場合がある。

- 25       また、この酸性基を有する樹脂の重量平均分子量は、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5$  の範囲、より好ましくは $2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$  の範囲にある。 $1 \times 10^4$  未満では、分子量が小さすぎて十分な強度の印刷物を形成できない場合があり、 $3 \times 10^5$  を超えると、インク粘度が高くなる傾向がある。さらに、分子量分布は1.5～10の範囲、とくに2～5の範囲にあるのが好ましい。適度な分

子量分布を持つことで、広い使用環境下で十分な耐擦れ性を発揮できる。

なお、この明細書において、酸性基を有する樹脂に関する重量平均分子量は、ゲルパーミネーションクロマトグラフィーによりポリスチレン換算分子量として求められる値を意味するものである。

- 5       本発明において、このような酸性基を有する樹脂は、エーテル結合を含む樹脂であるのが好ましい。エーテル結合を含むことにより、カチオン処理を施した記録媒体との親和性が良くなり、耐擦れ性がより向上する。また、疎水基を含む水不溶性の樹脂であるのが好ましい。疎水基を含み水不溶性であることにより、印刷物の耐水性がより向上する。さらに、水酸基やアミノ基などの極性基を含む樹脂であるのが好ましい。上記のような極性基を含むことにより、有機溶剤あるいは被印刷物である紙への親和性が高められる。
- 10

- 本発明において、上記の樹脂は、たとえば、酸性基を有するモノマー（以下、アニオン性モノマーという）と、エーテル結合を有するモノマーと、疎水基を有するモノマーと、さらに必要により極性基を有するモノマーなどを、常法により共重合させることにより、容易に合成できる。また、このようなモノマー構成とされた共重合樹脂を市販品として入手することもできる。
- 15

- アニオン性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタ  
アクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、イタコン酸、フマ  
ール酸、アクリロイルオキシエチルフタレート、アクリロイルオキシサクシネー  
ト、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチ  
ルヘキサヒドロフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリ  
ロイルオキシエチルフタル酸などのカルボキシル基を有するモノマー；アクリル  
酸2-スルホン酸エチル、メタクリル酸2-スルホン酸エチル、ブチルアクリル  
アミドスルホン酸などのスルホン酸基を有するモノマー；メタクリル酸2-ホス  
ホン酸エチル、アクリル酸2-ホスホン酸エチルなどのホスホン酸基を有するモノ  
マーなどがあり、中でも、カルボキシル基を有するモノマーが好ましい。
- 20
- 25

      エーテル結合を有するモノマーには、ポリエーテル系マクロモノマーとして知られる日本油脂社製「PME-200」、「PME-400」、「PME-1000」、「AME-400」、「PP-500」、「PP-800」、「PP-

1000」、「PE-350」など、新中村化学社製「AMP-10G」、「AMP-60G」などが好ましく用いられる。

疎水基を有するモノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸セチル、メタクリル酸セチル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、メタクリル酸ベヘニルなどの（メタ）アクリル酸エステル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレンなどのスチレン系モノマー；イタコン酸ベンジルなどのイタコン酸エステル；マレイン酸ジメチルなどのマレイン酸エステル；フマル酸ジメチルなどのフマル酸エステル；酢酸ビニルなどが挙げられる。

極性基を有するモノマーとしては、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルなどの水酸基を有するモノマー；アクリル酸アミノエチル、アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸アミノプロピルなどの第1級アミノ基を有するモノマー；アクリル酸メチルアミノエチル、アクリル酸メチルアミノプロピル、アクリル酸エチルアミノエチル、アクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸メチルアミノエチル、メタクリル酸メチルアミノプロピル、メタクリル酸エチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピルなどの第2級アミノ基を有するモノマー；アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノプロピル、アクリル酸ジエチルアミノプロピル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノプロピル、メタクリル酸ジエチルアミノプロピルなどの第3級アミノ基を有するモノマー；アクリル

ルアミド、メタクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミドなどのアミド基を有するモノマー；アクリロイルモルホリン、ビニルピロリドン、ビニルピリジンなどの環状構造のモノマーなどが挙げられる。

5       本発明において、上記の酸性基を有する樹脂の量は、インク組成物全体に対し、好ましくは0.5～30重量%、より好ましくは1～20重量%、最も好ましくは1.5～10重量%である。0.5重量%未満では、この樹脂に基づく前記の効果が得られにくく、また30重量%を超えると、その効果が飽和するとともに、インク組成物の粘度が高くなりやすい。

10       また、この酸性基を有する樹脂の量は、顔料重量に対し、好ましくは10～300重量%、より好ましくは20～200重量%、最も好ましくは50～150重量%とする。10重量%未満では、顔料の割合が高すぎて、十分な定着性が得られにくく、300重量%を超えると、その効果が飽和するとともに、インク組成物の粘度が高くなりやすい。

15       本発明において、有機溶剤には、沸点150℃以上の有機溶剤が用いられる。沸点が150℃未満の有機溶剤では、インク組成物がインクジェットプリンター用のヘッドで乾き、ヘッド目詰まりを引き起こしやすい。この沸点150℃以上の有機溶剤は、極性溶剤であるのが好ましく、エーテル系溶剤が最も好ましい。エーテル系溶剤は極性が高いため、本発明のカチオン処理を施した記録媒体との  
20       親和性が良く、耐擦れ性を飛躍的に向上させることができる。

      エーテル系溶剤としては、（ポリ）アルキレングリコールのモノアルキルエーテルモノアルキルエステル化合物またはジアルキルエステル化合物が好ましい。これらの化合物としては、エチレングリコールモノアルキルエーテルモノアルキルエステル、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルモノアルキルエステル、  
25       トリエチレングリコールモノアルキルエーテルモノアルキルエステル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルモノアルキルエステル、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテルモノアルキルエステル、トリプロピレングリコールモノアルキルエーテルモノアルキルエステル、エチレングリコールジアルキルエステル、ジエチレングリコールジアルキルエステル、トリエチレングリコールジアル

ルキルエステル、プロピレングリコールジアルキルエステル、ジプロピレングリコールジアルキルエステル、トリプロピレングリコールジアルキルエステルなどが挙げられる。これらの化合物の中から、その1種を単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

5        具体的には、ジエチレングリコールモノエチルエーテルモノメチルエステル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルモノメチルエステル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルモノメチルエステル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルモノメチルエステル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルモノエチルエステル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルモノブチルエステル、  
10        ジエチレングリコールジメチルエステル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルモノメチルエステル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルモノメチルエステル、トリエチレングリコールジメチルエステル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテルモノメチルエステル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテルモノメチルエステルなどが挙げられる。

15        これらの化合物は、分子内に極性基（エステル基、エーテル基）と疎水基（アルキル基）を併せ持っており、あらゆる記録媒体に対しすぐれた定着性と耐水性を示す。この両特性は、上記極性基の数と疎水基の炭素数で容易に調整できる。上記極性基は普通紙に印字した際のコックリングの防止にも寄与する。

20        本発明において、沸点150℃以上の有機溶剤は、インク組成物全体の50～95重量%、とくに好ましくは60～90重量%を占める割合で用いられる。過少となっても過多となっても、本発明の効果が得られにくい。沸点150℃以上の有機溶剤とともに、他の一般的な脂肪族炭化水素などの有機溶剤を併用することもできるが、両者の合計量が上記範囲内となるようにするのがよい。また、有機溶剤の量の選択により、インク組成物中の固形分濃度が0.5～20重量%、  
25        とくに1.5～15重量%となるようにするのが好ましい。

本発明においては、上記の顔料、酸性基を有する樹脂および沸点150℃以上の有機溶剤を必須成分とし、必要により、界面活性剤、樹脂、表面調整剤、レベリング剤、消泡剤、酸化防止剤、pH調整剤、電荷付与剤、殺菌剤、防腐剤、電荷調整剤、湿潤剤、皮はり防止剤、香料、防臭剤、消臭剤、脱臭剤、顔料誘導体

など、公知の一般的な添加剤を使用することができる。

本発明の顔料インク組成物は、上記の各成分を、ボールミル、遠心ミル、遊星ボールミルなどの容器駆動媒体ミル、サンドミルなどの高速回転ミル、攪拌槽型ミルなどの媒体攪拌ミル、ディスパーなどの簡単な分散機により、よく攪拌混合し、分散させることにより、調製することができる。

このように調製される本発明の顔料インク組成物、とくにインクジェットプリンター用の顔料インク組成物は、20℃における表面張力が25 mN/m以上、とくに好ましくは27 mN/m以上であるのがよい。また、粘度が2～30 c p、とくに好ましくは3～15 c pであるのがよい。表面張力および粘度が上記の範囲外となると、安定に印刷できないことがある。

また、顔料の平均分散粒径は、通常0.01～0.5 μm、とくに好ましくは0.05～0.3 μm、さらに好ましくは0.06～0.2 μmである。0.01 μm未満となると、インク組成物の分散性が不安定となりやすく、0.5 μmを超えると、ヘッドを詰まらせやすくなる。

本発明の顔料インク組成物は、インクジェット印刷、オフセット印刷、グラビア印刷、感熱転写印刷方式などのあらゆる印刷方式のインクとして、使用することができる。しかし、これら種々の印刷方式の中でも、とくにインクジェット印刷に適用する、つまりインクジェットプリンター用インクとして使用すると、前記した本発明の効果がより良く発現できるので、望ましい。

## 実施例

以下、実施例、比較例及び参考例を用いて、本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下において、「部」とあるのは「重量部」を意味する。

### 実施例1

100 ccのプラスチック製ビンに、銅フタロシアニンブルー顔料（大日本インキ化学工業株式会社製「ファストゲンブルーGNPS」）4部、分散剤A〔スチレン/メタクリル酸/アクリル酸ブチル/メタクリル酸ブチル/ポリエーテル系マクロモノマー（日本油脂株式会社製「PME400」）（重量比：20/10/30/30/10）の共重合体、酸価65 mg KOH/g、重量平均分子量 $6.0 \times 10^4$ 、分子量分布3.2〕4部、有機溶剤として沸点247℃のジエ

チレングリコールモノブチルエーテルモノメチルエステル12部、直径3mmのジルコニアビーズ100部を計り取り、ペイントシェーカー（東洋精機社製）で2時間分散した。

この分散後、ジエチレングリコールモノブチルエーテルモノメチルエステルで希釈し、顔料濃度が5重量%、分散剤Aの濃度が5重量%である顔料インク組成物Aを調製した。

#### 実施例2

分散剤Aを、分散剤B〔スチレン／アクリル酸／アクリル酸ブチル／メタクリル酸ブチル／「PME400」（重量比：20／10／30／30／10）の共重合体、酸価77mg KOH/g、重量平均分子量 $5.4 \times 10^4$ 、分子量分布3.0〕4部に変更した以外は、実施例1と同様にして、顔料濃度が5重量%、分散剤Bの濃度が5重量%である顔料インク組成物Bを調製した。

#### 実施例3

分散剤Aを、分散剤C〔スチレン／2-アクリロイルオキシエチルコハク酸／アクリル酸ブチル／メタクリル酸ブチル／「PME400」（重量比：20／10／30／30／10）の共重合体、酸価24mg KOH/g、重量平均分子量 $6.5 \times 10^4$ 、分子量分布3.3〕4部に変更した以外は、実施例1と同様にして、顔料濃度が5重量%、分散剤Cの濃度が5重量%である顔料インク組成物Cを調製した。

#### 実施例4

分散剤Aに代えて、分散剤D〔メタクリル酸ラウリル／メタクリル酸／アクリル酸ブチル／メタクリル酸ブチル／「PME400」（重量比：20／10／30／30／10）の共重合体、酸価65mg KOH/g、重量平均分子量 $6.7 \times 10^4$ 、分子量分布3.5〕4部を使用した以外は、実施例1と同様にして、顔料濃度が5重量%、分散剤Dの濃度が5重量%である顔料インク組成物Dを調製した。

#### 実施例5

ジエチレングリコールモノブチルエーテルモノメチルエステルに代えて、沸点270℃のトリエチレングリコールジメチルエステルを使用した以外は、実施例

1と同様にして、顔料濃度が5重量%、分散剤Aの濃度が5重量%である顔料インク組成物Eを調製した。

#### 比較例 1

分散剤Aを、分散剤E（アビシア製「ソルスパー13940」、ポリエステル系樹脂、酸価8mg KOH/g、重量平均分子量 $7.3 \times 10^3$ 、分子量分布1.2）4部に変更し、かつジエチレングリコールモノブチルエーテルモノメチルエステルを、流動パラフィン（松本石油研究所製「モレスコホワイトP-70」）に変更した以外は、実施例1と同様にして、顔料濃度が5重量%、分散剤Eの濃度が5重量%である顔料インク組成物Fを調製した。

#### 比較例 2

分散剤Aを、分散剤F〔スチレン/アクリル酸ブチル/メタクリル酸ブチル/「PME400」（重量比：20/40/30/10）の共重合体、酸価0mg KOH/g、重量平均分子量 $6.3 \times 10^4$ 、分子量分布3.2〕4部に変更した以外は、実施例1と同様にして、顔料濃度が5重量%、分散剤Fの濃度が5重量%である顔料インク組成物Gを調製した。

#### 参考例 1

分散剤Aを、分散剤G〔スチレン/メタクリル酸/アクリル酸ブチル/メタクリル酸ブチル/「PME400」（重量比：20/10/30/30/10）の共重合体、酸価65mg KOH/g、重量平均分子量 $4.0 \times 10^3$ 、分子量分布1.4〕4部に変更した以外は、実施例1と同様にして、顔料濃度が5重量%、分散剤Gの濃度が5重量%である顔料インク組成物Hを調製した。

#### 参考例 2

分散剤Aの添加量を4部から0.32部に変更した以外は、実施例1と同様にして、顔料濃度が5重量%、分散剤Aの濃度が0.4重量%である顔料インク組成物Iを調製した。

上記の実施例1～5の顔料インク組成物A～E、比較例1～2の顔料インク組成物F～G及び参考例1～2の顔料インク組成物H～Iについて、下記の方法により、顔料の平均分散粒径、耐水性、コックリングおよび耐擦れ性を評価した。

<平均分散粒径>

顔料インク組成物の平均分散粒径を、レーザードップラー方式の粒度分布計（コールター社製「N4 PLUS」）で測定した。

<塗膜摺動試験>

- 5 顔料インク組成物を、温度20～25℃、湿度40～60%の環境下、光沢紙（日立マクセル株式会社製「スーパーフォト光沢紙」）上に、#04バーコーター（東洋精機社製）を用いて塗布し、10分間乾燥して塗膜を、50gの分銅（接触面積3.1cm<sup>2</sup>）をのせた布（アズワン社製「ベンコットン」）で3秒間隔で10回摺動させて、塗膜の擦れを目視にて観察した。塗膜に擦れのないものを○、擦れのあるものを×、評価した。

- 10 <耐水性>

顔料インク組成物を、#04ワイヤーバー（東洋精機株式会社製）を用いて、普通紙（XEROX社）上に塗布したのち、イオン交換水に1時間浸漬した。この浸漬で、にじみのないものを○、あるものを×、と評価した。

<コックリング>

- 15 上記インク組成物を、#04ワイヤーバー（東洋精機社製）を用いて、普通紙（XEROX社）上に塗布し、乾燥したのちに、コックリング（波打ち）のないものを○、あるものを×、と評価した。

<耐擦れ性>

- 20 顔料インク組成物を、温度20～25℃、湿度40～60%の環境下で、インクジェットプリンタ（エプソン株式会社製「MJ-510C」）を用いて、光沢紙（日立マクセル株式会社製「スーパーフォト光沢紙」）に5部連続して、階調テストパターン（100、80、60、40、20）を印刷した。

印刷物の排出および重ねにより、印刷物の擦れのないものを○、擦れのあるものを×、と評価した。擦れの有無は、目視観察により確認した。

表 1

	顔料インク組成物	平均分散粒径 (nm)	耐水性	コック リング	耐擦れ性	塗膜摺動 試験
実施例 1	顔料インク組成物 A	103	○	○	○	○
実施例 2	顔料インク組成物 B	105	○	○	○	○
実施例 3	顔料インク組成物 C	108	○	○	○	○
実施例 4	顔料インク組成物 D	102	○	○	○	○
実施例 5	顔料インク組成物 E	106	○	○	○	○
比較例 1	顔料インク組成物 F	150	○	○	×	×
比較例 2	顔料インク組成物 G	220	○	○	×	×
参考例 1	顔料インク組成物 H	190	○	○	×	×
参考例 2	顔料インク組成物 I	200	○	○	×	×

上記の表 1 の結果から明らかなように、本発明の実施例 1 ～ 5 の顔料インク組成物 A ～ E は、平均分散粒径が小さく、塗膜摺動試験で擦れがなく、塗膜剥離を全く生じないものであり、耐水性にすぐれ、普通紙に印字してもコックリングがなく、しかも光沢紙に印刷したときの耐擦れ性にもすぐれており、すべての特性を満足するものであることがわかる。

これに対して、従来の分散剤および有機溶剤を使用した比較例 1 の顔料インク組成物 F は、平均分散粒径がやや大きくなり、また塗膜摺動試験で擦れがみられ、塗膜剥離を生じており、光沢紙に印刷したときの耐擦れ性に劣っていた。また、分散剤として酸性基を持たない樹脂を使用した比較例 2 の顔料インク組成物 G においても、上記とほぼ同じ結果であった。

なお、分散剤として酸性基を有する樹脂を使用した場合でも、上記樹脂の分子量が低すぎる参考例 1 の顔料インク組成物 H や、上記樹脂の添加量が少なすぎる参考例 2 の顔料インク組成物 I では、平均分散粒径が大きくなり、また光沢紙に印刷したときの耐擦れ性に劣ってくることも明らかである。

#### 発明の効果

以上のように、本発明の構成を採用することにより、顔料の分散粒径が小さく、

かつ耐水性にすぐれ、また普通紙に対しコックリングなく印刷可能であるとともに、カチオン処理を施した記録媒体に対して印刷したときの印刷物の擦れの問題のない、耐擦れ性にすぐれた顔料インク組成物、とくにインクジェットプリンター用の顔料インク組成物を提供することができる。

## 請 求 の 範 囲

- 5 1. 顔料、酸性基を有する樹脂および沸点 150℃以上の有機溶剤を含有する顔料インク組成物であって、上記の有機溶剤がインク組成物全体の 50～95 重量%を占めることを特徴とする顔料インク組成物。
2. インク組成物全体の重量に対し、0.1～20重量%の顔料、および0.5～30重量%の酸性基を有する樹脂を含む請求項1に記載の顔料インク組成物。
- 10 3. 酸性基を有する樹脂は、10～300 mg KOH/g の範囲の酸価を有する請求項1または2に記載の顔料インク組成物。
4. 酸性基を有する樹脂は、 $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5$  の範囲の重量平均分子量、および1.5～10の範囲の分子量分布を有する請求項1～3のいずれかに記載の顔料インク組成物。
- 15 5. 酸性基を有する樹脂は、エーテル結合を含む樹脂である請求項1～4のいずれかに記載の顔料インク組成物。
6. 酸性基を有する樹脂は、疎水基を含む水不溶性の樹脂である請求項1～5のいずれかに記載の顔料インク組成物。
7. 酸性基を有する樹脂は、アクリル系樹脂である請求項1～6のいずれかに記載の顔料インク組成物。
- 20 8. 沸点 150℃以上の有機溶剤は、極性溶剤である請求項1～7のいずれかに記載の顔料インク組成物。
9. 沸点 150℃以上の有機溶剤は、エーテル系溶剤である請求項1～8のいずれかに記載の顔料インク組成物。
- 25 10. 沸点 150℃以上の有機溶剤は、(ポリ)アルキレングリコールのモノアルキルエーテルモノアルキルエステル化合物またはジアルキルエステル化合物である請求項1～9のいずれかに記載の顔料インク組成物。
- 1.1. 沸点 150℃以上の有機溶剤は、エチレングリコールモノアルキルエーテルモノアルキルエステル、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルモノアルキルエステル、トリエチレングリコールモノアルキルエーテルモノアルキルエ

ステル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルモノアルキルエステル、ジ  
プロピレングリコールモノアルキルエーテルモノアルキルエステル、トリプロピ  
レングリコールモノアルキルエーテルモノアルキルエステル、エチレングリコー  
ルジアルキルエステル、ジエチレングリコールジアルキルエステル、トリエチレ  
5   ングリコールジアルキルエステル、プロピレングリコールジアルキルエステル、  
ジプロピレングリコールジアルキルエステル、トリプロピレングリコールジアル  
キルエステルのうちの少なくとも1種からなる請求項1～10のいずれかに記載  
の顔料インク組成物。

12. 20℃における表面張力が25mN/m以上、粘度が2～30cp、顔  
10   料の平均分散粒径が0.01～0.5μmである請求項1～11のいずれかに記  
載のインクジェットプリンター用顔料インク組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07840

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C09D11/00-11/20, B41J2/01-2/21, B41M5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-109431 A (Minolta Co., Ltd.), 25 April, 1995 (25.04.95), Claims; Par. Nos. [0016], [0033], [0042] to [0047]; examples (Family: none)	1-12
A	JP 10-110130 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 28 April, 1998 (28.04.98), Claims; examples (Family: none)	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 September, 2003 (18.09.03)

Date of mailing of the international search report  
07 October, 2003 (07.10.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

[Subject of search with respect to claims 1-12]

"Resins having an acid group" supported by the description are only resins obtained by copolymerizing a (meth)acrylic acid monomer, a monomer having a hydrophobic group and a polyether monomer. With respect to other resins having an acid group, there is no particular disclosure and no support.

Consequently, pigment ink compositions containing "resins having an acid group" other than those concretely disclosed in the description cannot be recognized as being satisfactorily supported by the description, and hence any meaningful international search therefor cannot be conducted.

The international search covers only pigment ink compositions containing resins obtained by copolymerizing a (meth)acrylic acid monomer, a monomer having a hydrophobic group and a polyether monomer as the "resins having an acid group".

With respect to pigment ink compositions, an X-reference describing the use of polyacrylic acid resin (resin having an acid group) was found during the search on the above subject, and hence it was listed in the international search report.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09D11/00-11/20, B41J2/01-2/21, B41M5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
 WPI (DIALOG)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 7-109431 A (ミノルタ株式会社) 1995. 04. 25, 【特許請求の範囲】, 【0016】, 【0033】, 【0042】 - 【0047】, 【実施例】 (ファミリー無し)	1-12
A	JP 10-110130 A (東洋インキ製造株式会社) 1998. 04. 28, 【特許請求の範囲】, 【実施例】 (ファミリー無し)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 09. 03

国際調査報告の発送日

07.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 吉住 和之

4V 3133

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

## 【請求の範囲1-12の調査対象について】

「酸性基を有する樹脂」として、明細書で具体的に裏付けられているのは、(メタ)アクリル酸のモノマー、疎水基を有するモノマー、ポリエーテル系のモノマーを共重合させた樹脂のみであって、その他の酸性基を有する樹脂については、具体的な開示はなく、何ら裏付けされているものではない。

したがって、具体的に開示されている「酸性基を有する樹脂」以外を用いた顔料インク組成物については、明細書により十分な裏付けがされているとは認めることはできず、有意義な国際調査をすることができない。

したがって、「酸性基を有する樹脂」として、(メタ)アクリル酸のモノマー、疎水基を有するモノマー、ポリエーテル系のモノマーを共重合させた樹脂を用いた顔料インク組成物のみを調査対象とした。

なお、上記の対象を調査している際に、顔料インク組成物において、ポリアクリル酸樹脂(酸性基を有する樹脂)を用いているX文献を発見したので、国際調査報告に掲げた。